

DOCKET NO.: 272477US0PCT

10/538925
JC17 Rec'd PCT/PTO 13 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Roberto GIANNA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13798

INTERNATIONAL FILING DATE: December 4, 2003

FOR: CHEMICAL-BIOLOGICAL PROCESS FOR THE REMOVAL OF H₂S FROM A GAS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Italy

APPLICATION NO
MI2002A 002705

DAY/MONTH/YEAR
20 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13798. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

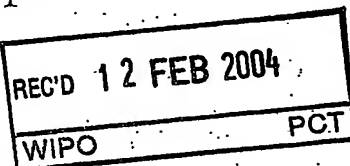
MODULARIO
L.C.A. - 101

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Intestazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

MI2002 A 002705



Si dichiara che l'unica copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

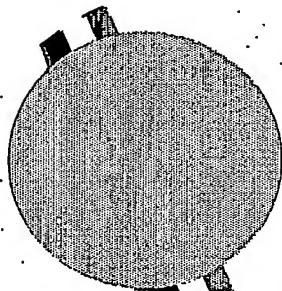
29 GEN. 2004

oma, li

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano



PCT/EP200 3 / 0 1 3 7 9 8

MODULO A

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A.
 Residenza SAN DONATO MILANESE - Via F. Maritano, 216 codice 07562850151
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO Salvatore e ALTRI cod. fiscale 07562850151
 denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE
 via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MIL. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) B01D gruppo/sottogruppo _____

"PROCESSO CHIMICO BIOLOGICO PER LA DESOLFORAZIONE DI CORRENTI GASSOSE
 CONTENENTI H₂S"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) GIANNA Roberto 3) VALDISERRI Mario Galileo
 2) BARBERINI Umberto 4) CRESCENZI Francesco

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) NESSUNA _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 28
 Doc. 2) 2 PROV n. tav. 01
 Doc. 3) 1 RIS
 Doc. 4) 1 RIS
 Doc. 5) 1 RIS
 Doc. 6) 1 RIS
 Doc. 7) 1

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

~~nona richiesta~~ riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

81 attestati di versamento, totale Euro

291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 18/12/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO SIIng. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA MI2002A 002705

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEdel mese di DICEMBRE

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, recante al n. _____

0001 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

FOGLIO AGGIUNTIVO n. 01 di totali 01DOMANDA N. MI2002A 002705

REG. A

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

| | | | |
|--------------------------|---------------|--|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |
| <input type="checkbox"/> | Denominazione | | <input type="checkbox"/> |
| | Residenza | | codice |

E. INVENTORI DESIGNATI

| cognome nome | cognome nome |
|------------------------------|--------------|
| <u>05</u> ROBERTIELLO Andrea | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

F. PRIORITÀ

| nazione o organizzazione | tipo di priorità | numero di domanda | data di deposito | allegato S/R | SCIOGLIMENTO RISERVE | |
|--------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------|----------------------|---------------|
| | | | | | Data | Ne Protocollo |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

ME 2002A 002705

TITOLO

PROCESSO CHIMICO BIOLOGICO PER LA DESOLFORAZIONE DI
CORRENTI GASSOSE CONTENENTI H_2S

EniTecnologie S.p.A.

Via Maritano, 26 - San Donato Milanese

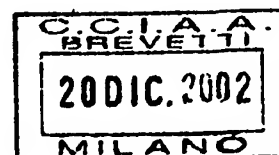
DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo chimico biologico per la desolforazione di correnti gassose contenenti H_2S .

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad un processo chimico/biologico per la desolforazione di correnti gassose contenenti H_2S capace di operare stabilmente ed efficacemente in regime continuo.

L'idrogeno solforato è un gas inquinante che si trova in natura, nel gas naturale e nel biogas, ma viene prodotto anche in streams gassosi dall'industria chimica, della raffinazione del petrolio e dalla gassificazione del carbone. E' spesso presente infine anche in effluenti di impianti industriali.

L'articolo "Rounding Up Sulfur" pubblicato in



JB

Chemical Engineering del febbraio 1995 descrive numerosi metodi chimici per l'abbattimento di questo inquinante.

Le tecnologie più diffuse per desolforare correnti gassose si basano sulla reazione di Claus tra idrogeno solforato ed anidride solforosa per dare zolfo elementare ed acqua. Questo approccio è largamente utilizzato per un range molto ampio di applicazioni che richiedono una elevata capacità di adattamento a specifiche esigenze operative, come recentemente riportato nell'articolo: Recovery of Sulfur from Sour Gas: A Review of the technology; pubblicato da Environmental Progress nel 2002 (vol. 21 n°3).

Le tecnologie Claus comportano grossi investimenti, non possono essere applicate direttamente al trattamento del gas naturale e non sono normalmente utilizzate per correnti gassose contenenti quantità di zolfo inferiori a 15 t/giorno. In questi casi sono considerate più vantaggiose le tecnologie redox che operano in fase liquida.

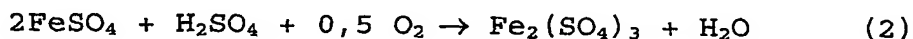
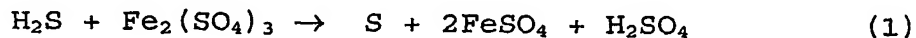
Molte di queste tecnologie utilizzano lo ione ferrico come agente ossidante dello ione solfuro per la generazione dello zolfo elementare. Una volta completata la reazione, lo zolfo solido viene

B

separato per filtrazione o centrifugazione e lo ione ferrico è riottenuto per ossidazione catalitica con aria, il tutto come descritto ad esempio in "Gas industry assesses new ways to remove small amounts of H₂S", Oil & Gas Journal del 23 maggio 1994.

Un sistema catalitico di ossidazione con aria dello ione ferroso a ferrico molto efficiente sfrutta la capacità di *Thiobacilli*, in particolare di *Thiobacillus ferroxidans*, che sono capaci di accelerare, in ambiente acido, la velocità di ossidazione naturale di ca. 500.000 volte.

Sulla base di questi elementi, sin dai primi anni del '900, si è tentato di sviluppare processi di abbattimento dell'H₂S basati sulle seguenti reazioni:



I vantaggi potenzialmente ottenibili dallo sfruttamento delle reazioni appena riportate sono notevoli:

- la reazione chimica (1) è pressoché istantanea e si può realizzare con concentrazioni di ione ferro relativamente elevate, senza la necessità di complessanti organici, se si opera a pH acidi che

1

limitano i fenomeni di precipitazione del reagente in forma di idrossidi;

- la reazione biologica (2) avviene spontaneamente a temperatura prossima a quella ambiente, non comporta consumi di prodotti costosi essendo *T. ferroxidans* un microrganismo che richiede per la propria moltiplicazione solo anidride carbonica (presente nell'aria) e semplici sali minerali. Non ci sono problemi di sterilità essendo i *Thiobacilli* gli unici microrganismi capaci di moltiplicarsi a pH fortemente acidi utilizzando la sola energia tratta dall'ossidazione dello ione ferroso a ferrico;

- i processi di abbattimento dell' H_2S basati sullo sfruttamento congiunto delle due reazioni risultano molto versatili, essendo impiegabili in quasi tutti i contesti applicativi, e molto flessibili al cambiamento, anche repentino, della composizione del gas da trattare.

A fronte di questi vantaggi, lo sviluppo di tecnologie basate sullo sfruttamento delle reazioni (1) e (2) è ostacolato dalla necessità di superare i seguenti principali problemi:

- l'ottenimento di zolfo, in forma cristallina facilmente separabile dalla reazione (1), è critico per mantenere la continuità delle operazioni



JB

unitarie, per minimizzare la perdita di ione ferro e per ottenere un prodotto di sufficiente purezza per le esigenze del mercato;

- l'allineamento delle due reazioni è basato su un equilibrio molto delicato da cui dipende la stabilità della gestione continuativa delle due operazioni unitarie principali che compongono il processo. Uno dei parametri critici di tale equilibrio è costituito ad esempio dal pH che può variare solo all'interno di un range molto ristretto, normalmente tra 1,4 e 2,0. Al di sotto del valore minimo viene inibita l'attività di *T. ferroxidans*; al di sopra del valore massimo iniziano i fenomeni di precipitazione dello ione ferrico;

- un altro parametro critico è costituito dal mantenimento delle giuste concentrazioni di ioni ammonio, fosfato, potassio e magnesio, necessari insieme alla CO_2 , per la moltiplicazione di *T. ferroxidans*. E' infatti nota, nelle condizioni operative normalmente utilizzate per sfruttare la reazione (2), la formazione di precipitati insolubili di jarositi, per esempio di potassio $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, che sottraggono Fe^{+3} , NH_4^+ , K^+ ed OH^- al sistema, contribuendo nel contempo ad una acidificazione della corrente liquida (Anders B.

Jensen & Colin Webb, Ferrous Sulphate Oxidation Using *T. ferrooxidans* (1995) Progress Biochemistry 30, 225-236; C. Pogliani & E. Donati Immobilisation of *T. ferrooxidans*: importance of jarosite precipitation (2000) Progress Biochemistry 35, 997-1004).

- la modesta efficienza dei comuni sistemi di ossidazione dello ione ferroso a ferrico biocatalizzata da *Thiobacilli*. Ciò comporta l'onere economico e tecnologico, per il pratico impiego della reazione (2), di dover realizzare reattori di rilevanti dimensioni.

In accordo con i dati di letteratura, sono stati proposti molti approcci tecnologici mirati a sfruttare le reazioni (1) e (2) ed a superare o limitare l'effetto dei problemi pratici sopra riportati.

Ad esempio il brevetto EP 220776, descrive un processo chimico biologico di desolforazione che sfrutta le reazioni (1) e (2) in cui il bioreattore, dove viene rigenerato il solfato ferrico, opera con microorganismi in coltura sospesa che vengono recuperati dalla soluzione contenente il ferro ossidato con l'impiego di membrane di ultrafiltrazione mantenendo così un'elevata concentrazione cellulare e nel contempo ottenendo uno

zolfo ad un più elevato grado di purezza.

Il brevetto EP 280750 descrive un processo chimico biologico di desolforazione che sfrutta le reazioni (1) e (2) in cui il bioreattore contiene un supporto solido su cui sono stati depositati batteri ferro-ossidanti che operano in coltura sommersa. Si riesce così ad elevare l'efficienza del bioreattore limitando nel contempo la contaminazione batterica dello zolfo prodotto. EP 280750 riporta inoltre esempi di conduzione in continuo del processo che sono però limitati ad un periodo di tre giorni e non forniscono dettagli sulle modalità di esercizio.

Il brevetto EP 811416 descrive un processo chimico biologico di desolforazione basato sullo sfruttamento delle reazioni (1) e (2) in cui l'ossidazione del solfato ferroso viene fatta avvenire in un bioreattore contenente un supporto solido ricoperto da un biofilm di batteri ferro-ossidanti del genere *Thiobacillus* che operano in coltura emersa (trickling-bed). Il processo consente di ottenere una migliore produttività (intesa come g di Fe^{2+} ossidato per h e per litro di reattore), rispetto a quella ottenuta nei processi biotecnologici descritti nell'arte nota.

EP 811416 riporta inoltre la possibilità di

13

realizzare la reazione (1) a temperature superiori a quella ambientale ottenendo così uno zolfo cristallino più facilmente separabile.

Nessuno dei documenti citati, tuttavia, affronta i problemi di compatibilizzazione/allineamento tra lo stadio chimico e quello biologico con l'obiettivo finale di ottenere un processo per desolforare un fluido gassoso contenente H_2S che possa essere gestito stabilmente in regime continuo e che, allo stesso tempo, sia affidabile, flessibile e abbia una elevata capacità di abbattimento dell' H_2S .

Nessun documento, inoltre, fornisce dettagli circa il funzionamento in continuo del sistema integrato costituito dallo stadio chimico e quello biologico.

E' stato ora ideato un processo chimico biologico per la desolforazione di correnti gassose contenenti H_2S che risolve i problemi di compatibilizzazione/allineamento tra lo stadio chimico e quello biologico e che può essere gestito stabilmente, in regime continuo, con affidabilità, flessibilità ed elevata capacità di abbattimento dell' H_2S .

In accordo con ciò, costituisce oggetto della presente invenzione un processo continuo per la



113

desolforazione di correnti gassose contenenti H_2S ,
comprendente, in accordo con lo schema riportato in
Figura 1:

- (a) - l'alimentare al fondo di una colonna di
assorbimento (RC) che opera a temperatura
ambiente ed a pressione normalmente compresa tra
1 e 1,2 Atm, una corrente gassosa (1) contenente
 H_2S a concentrazioni comprese tra 10 ppmv ed il
99% vol/vol;
- l'alimentare nella stessa colonna una corrente
liquida (2), prelevata dal fondo di un reattore
biologico (RB), contenente una soluzione di
solfato ferrico/ferroso con intervalli di
concentrazione di ferro totale di 0,1-0,5M e
rapporti molari compresi nell'intervallo (100:0
sino a 60:40), con valori di pH compresi
nell'intervallo 1,40 -1,90;
- le correnti 1 e 2 essendo alimentate in
quantità tali che il rapporto in moli tra $l'H_2S$
e lo ione ferrico sia compreso tra 1:20 ed 1:4;
- (b) - l'estrarre dalla testa della colonna di
assorbimento RC la corrente gassosa (3),
depurata dall' H_2S ed una corrente (4) costituita
da una soluzione di solfato ferroso/ferrico in
cui la concentrazione dello ione Fe^{2+} è compresa

/s

tra 0.025 e 0.15 M, in cui è sospeso zolfo elementare in forma di particelle cristalline con granulometria media superiore a 70 μm a concentrazioni comprese nell'intervallo 0,1 - 5 g/l.

(c) - l'alimentare detta corrente (4) ad un sistema di filtrazione;

(d) - l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente limpida (5) costituita da una soluzione di solfato ferrico:ferroso in un rapporto molare compreso nell'intervallo 80:20-40:60, a concentrazioni di ferro totale comprese tra 0,1-0,5M e pH compresi nell'intervallo 1,90-1,50; l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente solida (6) con un contenuto di zolfo del 50-70%;

(e) - il risospendere in un reattore agitato la corrente solida (6) di zolfo grezzo in una quantità di acqua pari a quella complessivamente persa per evaporazione dal processo e l'alimentare la sospensione così ottenuta ad un sistema di filtrazione;

(f) - l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente limpida (7) costituita da una soluzione di solfato ferrico:ferroso ed una solida (8)

costituita da zolfo al 98-99,5 % di purezza;

(g) - l'alimentare alla sommità del reattore biologico (RB), costituito da un trikle-bed contenente un supporto acido-resistente colonizzato da *Thiobacillus ferrooxidans*, la corrente (9) ottenuta dalla miscelazione delle correnti (5) e (7) addizionate di solfato ferroso, idrossido di ammonio e di fosfato ammonico nelle quantità necessarie per mantenere le concentrazioni dei suddetti sali rispettivamente negli intervalli 0,1-0,5 M, 1-10 mM, 0,2-2 mM;

(h) - l'alimentare al fondo del reattore biologico un flusso gassoso (10) costituito da aria o aria arricchita di O_2/CO_2 .

Il processo oggetto della presente invenzione consente di allineare stabilmente ed efficacemente lo stadio chimico con lo stadio biologico, per la rigenerazione dello ione ferroso a ferrico e, senza l'uso di additivi o flocculanti, separare facilmente ed efficacemente lo zolfo prodotto. In pratica vengono ottenute particelle cristalline con granulometria media superiore ai 70 μm , con notevoli semplificazioni della sezione di separazione zolfo.

In particolare il reattore biologico opera con

B

biomassa adesa in condizioni di trickle-bed ossidando efficientemente lo ione ferroso.

Inoltre, la formulazione del terreno colturale consente la regolazione del pH tra i due stadi e di eliminare il rischio di occlusioni di precipitati insolubili sul supporto biocalitico.

Il processo oggetto della presente invenzione, costituisce un sistema produttivo a "scarico zero" non generando nessun tipo d'effluente, inoltre, la caratteristica del ceppo autotrofo consente di abbattere una quota di CO₂ pari a 15 Kg/t di zolfo prodotto.

Più in particolare, il processo oggetto della presente invenzione, schematizzato in Figura 1, opera in continuo e si basa su quattro operazioni unitarie principali: la reazione chimica, la reazione biologica, la rimozione dello zolfo ed il ripristino del liquido di processo (make-up).

Il reattore chimico di assorbimento (RC) è costituito da una colonna a bolle che opera a temperatura ambiente, con valori di pressione normalmente compresi tra 1 e 1,2 Atm, ma che, con semplici modifiche, può operare anche sotto pressione. In testa ad RC è posto un controllore di livello che regola la portata della pompa di



115

alimentazione del substrato ossidato proveniente da RB in funzione della portata della pompa di estrazione con cui la sospensione di zolfo, viene trasferita alla sezione di filtrazione.

Il flusso della corrente gassosa (1) è regolato da un MF (Mass flow controller) ed è normalmente costituita da H_2S , anidride carbonica, azoto, metano, altri idrocarburi ed, eventualmente, da tracce di COS, CS_2 , mercaptani. L'alimentazione del gas in RC si realizza attraverso uno o più gas-sparger realizzati in teflon con pori da circa 10 μm .

Il rapporto tra l' H_2S e le altre componenti gassose può essere da 10 ppm al 99 % ppm in volume. Il flusso e il contenuto in H_2S in detta corrente possono essere sia reagenti freschi che di riciclo, provenienti dalla testa del reattore chimico RC.

La fase liquida (2), costituita dal solfato ferrico:ferroso prodotto dal reattore biologico RB, è inviata a RC in equicorrente o in controcorrente, tramite una pompa volumetrica. La soluzione è più precisamente costituita da solfato ferrico:ferroso con intervalli di concentrazione di ferro totale di 0,1-0,5M e rapporti molari compresi nell'intervallo (100:0 sino a 60:40), con valori di pH compresi nell'intervallo 1,90-1,40.

11

La composizione del gas addolcito in uscita dalla sezione RC (3) è tenuta sotto controllo mediante analisi gas-cromatografica per determinarne principalmente il contenuto di H_2S residuo, che oscilla normalmente da valori prossimi allo zero a 10 ppmv.

La sospensione di zolfo elementare che si forma in RC viene mantenuta ad un valore di solidi sospesi totali compreso tra 0,1 e 5 g/l. Lo slurry (4) costituito da una soluzione di solfato ferroso/ferrico in cui la concentrazione dello ione Fe^{2+} è compresa tra 0.025 e 0.15 M, preferenzialmente 0,10 M, in cui è sospeso zolfo elementare, viene rimosso ed inviato, tramite una pompa volumetrica, al sistema di filtrazione ad esempio del tipo vacuum-filter.

Il substrato limpido, parzialmente ridotto (5), uscente dal sistema di filtrazione, è costituito da solfato ferrico:ferroso con intervalli di concentrazione totale dello ione ferro di 0,1-0,5M e rapporti molari Fe^{3+}/Fe^{2+} compresi nell'intervallo da 80:20 sino a 40:60, con valori di pH compresi nell'intervallo 1,90-1,50. Il substrato limpido viene inviato, attraverso il reattore di make up, ad RB, dove è rigenerato.

113

Il sistema di separazione dello zolfo genera un prodotto, corrente (6), con un contenuto di solidi totali del 50-70% ed un grado di purezza del 90-92%. Un semplice lavaggio con acqua è sufficiente a recuperare la maggior parte degli ioni presenti, ottenendo un prodotto (8) al 98-99,5 % di purezza.

L'acqua ed il substrato recuperato con il lavaggio (7), si aggiunge al tank di make-up, per compensare la perdita d'acqua per evaporazione dal vacuum-filter e da RB.

Il reattore biologico RB è costituito da una colonna in acciaio riempita per l'80% di un supporto solido acido resistente in una configurazione trickle-bed. Tale configurazione consente di massimizzare il contatto tra microrganismi adesi sul supporto inerte, la corrente acquosa (contenente il solfato ferroso) e l'aria apportatrice di anidride carbonica (unica fonte di carbonio per la crescita del microrganismo) e di ossigeno per l'ossidazione dello ione ferroso a ferrico. La procedura utilizzata per la colonizzazione del supporto catalitico è stata già descritta in un precedente brevetto EP 811416 a nome della stessa richiedente. Il supporto è colonizzato da *Thiobacillus ferrooxidans* che esprime la sua attività a pH fortemente acidi (1,4-2,2);

113

questa nicchia estrema di sopravvivenza riduce il rischio di competitori della reazione di ossidazione, eliminando costosi processi di sterilizzazione del substrato. Questo consente di operare su soluzioni ad elevate concentrazioni di ferro, mantenendo elevata l'efficienza di abbattimento dell' H_2S (reazione 1) e la successiva bioossidazione (reazione 2).

Il supporto catalitico è alimentato al fondo da aria o aria arricchita di O_2/CO_2 con un flusso compreso nel range di 0,8-16 vol/volume di reattore, h. La corrente liquida è alimentata dall'alto con portate corrispondenti a tempi di ritenzione idraulica compresi tra 2 e 7 minuti. Dopo aver bagnato il supporto, la corrente liquida si riversa in un sottostante contenitore per essere riciclata. I reagenti contenuti nella corrente (2), possono essere sia reagenti freschi che di riciclo, provenienti dalla sezione RC.

Inoltre la corrente 2 contiene nutrienti: azoto, e fosforo, che costituiscono insieme alla CO_2 i macronutrienti, mentre lo ione ferroso è la fonte energetica primaria. Nel processo oggetto della presente invenzione la fonte di azoto è idrossido d'ammonio in concentrazione variabile da 1 a 10 mM, il fosforo è fosfato di ammonio a concentrazione



/P

variabile da 0.2 a 2 mM. La formulazione adottata consente di soddisfare le esigenze nutrizionali del microorganismo, minimizzando i rischi di formazione di precipitati insolubili di jarositi, tipo: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ sul supporto.

Gli intervalli di concentrazione totale di ione ferro normalmente utilizzati variano da 0,1 a 0,5 M, preferibilmente 0,3 M, ed i rapporti molari (ferrico:ferroso) sono compresi nell'intervallo da 100:0 sino a 60:40, in queste condizioni il pH operativo varia nell'intervallo compreso tra 1,90 e 1,50 unità.

L'alimentazione di ione ferroso è assicurata dalla corrente 9, proveniente dalla sezione di make-up, dopo recupero dello zolfo. Al fondo del contenitore d'accumulo si preleva il substrato ossidato (2) che serve ad alimentare il reattore chimico RC, per completare il ciclo.

Operando secondo il processo oggetto della presente invenzione si abbattano i costi operativi, riducendo i consumi energetici, di chemicals e di mano d'opera necessari per l'esercizio del processo. Grazie alla notevole efficienza del reattore biologico ed all'elevata concentrazione dello ione ferrico utilizzata, si minimizzano anche i volumi dei

M

due reattori principali RC ed RB riducendo così i costi d'investimento del processo.

ESEMPIO N° 1 Desolforazione di gas dal desorbimento su ammine.

La sperimentazione è stata condotta in continuo e programmata per evidenziare: la fase di start-up, la flessibilità di esercizio del bioreattore a fluttuazioni della concentrazione dell' H_2S ed infine la stabilità del sistema.

La fase di start-up è durata circa 15 giorni. In particolare, con riferimento alla fig. 1, la corrente gassosa 1 è riconducibile ad uno stream gassoso ottenuto da un impianto ad ammine di addolcimento del gas naturale con una composizione $H_2S:CO_2$ pari a 60:40 vol/vol. La portata di detta corrente è stata progressivamente incrementata del 270%, compatibilmente con l'aumento dell'attività biologica, mantenendo costante la concentrazione di H_2S al 60% vol/vol. In fase di assorbimento reattivo, la corrente gassosa 1 è miscelata con la corrente liquida 2, contenente solfato ferrico, in quantità tali che il rapporto in moli tra l' H_2S e lo ione ferrico sia compreso tra 1:20 ed 1:4, usualmente tale rapporto in moli è 1:10. Normalmente tali rapporti comportano la variazione tra il 5 e il 25% della

ff

percentuale di ione ferroso nella corrente 5, pari ad un'oscillazione di 0.05-0.25 unità di pH, normalmente ripristinate dall'attività biologica. Alla fine del periodo di start-up si ha un supporto catalitico capace di esprimere valori di produttività di ca. 3,5 U (g di Fe^{+3} prodotto h^{-1} per litro di volume totale di supporto).

Nel reattore chimico RC, utilizzando normalmente un'altezza del battente liquido non superiore a 200 cm, si produce una corrente gassosa addolcita 3, con un contenuto residuo di H_2S inferiore a 4 ppmv.

Dopo il periodo di start-up con una produttività di 3,5 U, si è indagata la stabilità del sistema per periodi non inferiori a 4 settimane di gestione continuativa. Si sono a tal fine mantenuti costanti: il carico e la concentrazione dell' H_2S al 60%; il rapporto molare tra H_2S nella corrente gassosa 1, ed il solfato ferrico, nella soluzione 2, pari a 6; il flusso d'aria al reattore biologico; la temperatura del mezzo acquoso compresa tra 24 e 35°C. In tali condizioni si sono registrate percentuali di ione ferroso praticamente costanti nelle correnti 2 e 5. Più in particolare la percentuale di ione ferroso ed il valore del pH della corrente 2 variavano rispettivamente nell'intervallo tra 1'8-12% e 1,75-

103

1,82 unità; nella corrente 5 la percentuale di ione ferroso si manteneva invece nell'intervallo tra il 18-22% con valori di pH di 1,66-1,74. Queste limitate oscillazioni sono imputabili all'escursione termica giorno/notte che si riflettevano sulla temperatura di esercizio dell'impianto. In queste condizioni la concentrazione residua di H_2S nella corrente 3 all'uscita dall'assorbitore raggiunge e mantiene il valore di 4 ppmv.

Il sistema separativo dello zolfo ha assicurato un prodotto grezzo al 90-92% di purezza con una percentuale di sostanza secca variabile tra il 50 ed il 60%. Un semplice lavaggio del prodotto grezzo, con acqua deionizzata, è sufficiente a recuperare più dell'85% di solfato ferroso in esso imbibito, producendo uno zolfo al 98% di purezza.


La flessibilità di RB a fluttuazioni del carico di ione ferroso, è stata indagata in un periodo di esercizio continuativo non inferiore a 4 settimane, variando ciclicamente il carico di H_2S e, mantenendolo costante per tre giorni a due livelli l'uno il doppio dell'altro. In particolare, variando la concentrazione dell' H_2S nel gas influente tra il 15 e il 30%, si è fatto in modo che il reattore biologico operasse alternativamente in situazioni di



117

ipoalimentazione e di iperalimentazione corrispondenti rispettivamente a 13,4 e 35,7 moli Fe/h, m³ di RB. Al più basso e più alto livello di carico, il reattore biologico RB operava mediamente con percentuali di substrato ossidato rispettivamente al 90-95% e 80-85% con valori di pH di 1,85 e 1,75. Nelle stesse condizioni il reattore chimico RC permetteva il raggiungimento di una percentuale di ione ferrico rispettivamente compresa tra il 70-75% ed il 60-65%, con valori di pH di 1,70 ed 1,60 unità. In queste condizioni la produttività del reattore biologico si attestava mediamente a 1,5 e 3,0 U, rispettivamente a basso ed alto carico di H₂S.

Le migliori prestazioni del processo sono state indagate, sottoponendo il sistema a carichi crescenti di H₂S imponendo che la concentrazione di H₂S nel gas addolcito della corrente 3 rimanesse uguale o inferiore a 4 ppmV. In queste condizioni è stata registrata una produttività sul reattore biologico corrispondente a 4,5 g di ferrico prodotto h⁻¹ per litro di supporto totale, significativamente più elevata rispetto ad altri processi noti dalla letteratura. Al massimo carico di H₂S, ad una concentrazione nel gas in ingresso del 60%, sono stati ottenuti valori di efficienza sul reattore



chimico superiori a 11.0 g di zolfo abbattuto per litro di RC h^{-1} , con percentuali di abbattimento prossimi al 100%, pur utilizzando un'altezza del battente liquido ridotta a 180 cm.

ESEMPIO N° 2 Desolforazione di Biogas

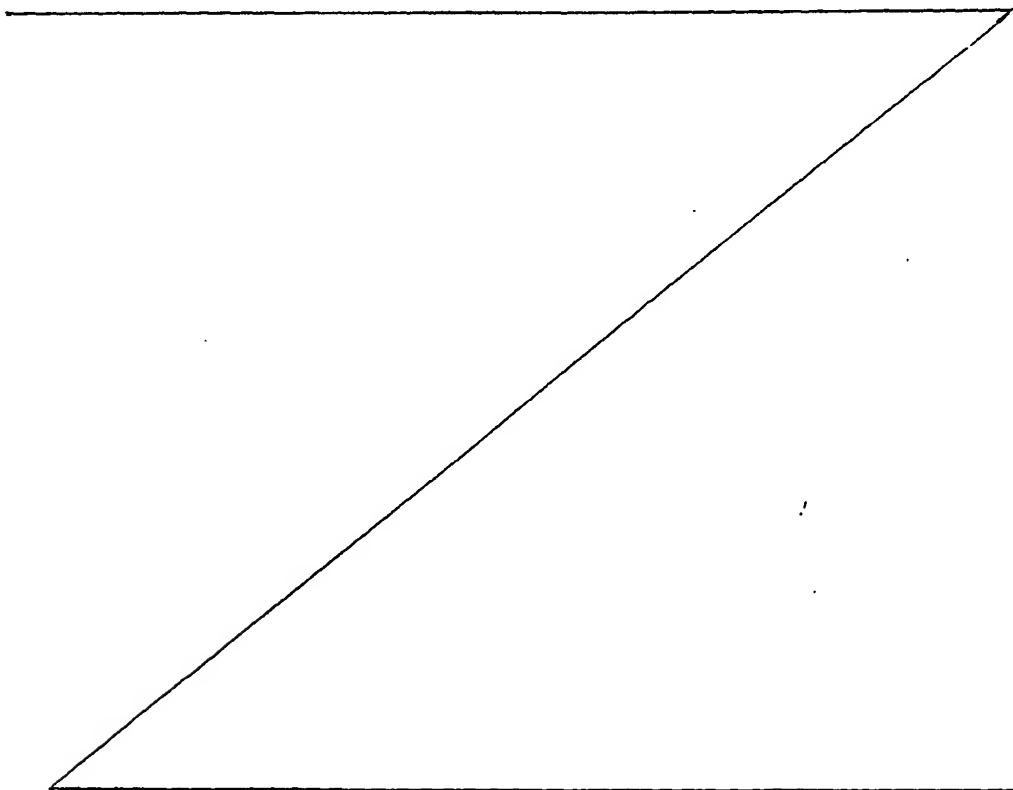
La corrente (1) utilizzata era costituita da: metano 81%, CO_2 8%, H_2S 8% ed azoto 3%, il flusso di gas trattato è stato progressivamente aumentato tra 23 vol/vol di RC, h^{-1} e 91 vol/vol di RC, h^{-1} si è operato ad una pressione di esercizio di 1.1 Atm, ed a temperatura ambiente. L'altezza del battente predisposto in RC è stata di 180 cm, con la quale si è ottenuto un gas addolcito totalmente privo di H_2S . In queste condizioni operative, la produttività del reattore biologico oscilla da 1 a 4 U (grammi di ione ferrico prodotto h^{-1} per litro di supporto catalitico totale). La percentuale di ione ferroso registrata sulla corrente (2) variava dal 5 al 20%, i valori di pH registrati sulla corrente (2) oscillavano tra 1,80 ed 1,72 unità.

ESEMPIO N° 3 Desolforazione diretta del gas naturale

Il gas naturale è caratterizzato da alti flussi con un contenuto basso di idrogeno solforato, in questo caso la corrente (1) risultava costituita da: metano

11/2

91%, CO_2 6%, H_2S 0,6% ed azoto ca. 2%. Il flusso trattato è stato costantemente pari a 28 vol/vol(RC),h, la pressione di esercizio di 1.2 Atm, operando a temperatura ambiente e con un'altezza del battente liquido di 130 cm. In queste condizioni di ipoalimentazione il reattore biologico ha generato una corrente (2) con una percentuale di ione ferrico compresa nell'intervallo 92-96% e valori di pH intorno a 1,85 unità. La corrente (5) esprimeva una percentuale di ione ferrico dal 80 all'85% e valori di pH di 1,75-1,80. Il gas addolcito della corrente in uscita (3) era privo di H_2S .



RIVENDICAZIONI

1. Un processo continuo per la desolforazione di correnti gassose contenenti H_2S , comprendente, in accordo con lo schema riportato in Figura 1:

(a) - l'alimentare al fondo di una colonna di assorbimento (RC) che opera a temperatura ambiente ed a pressione normalmente compresa tra 1 e 1,2 Atm, una corrente gassosa (1) contenente H_2S a concentrazioni comprese tra 10 ppmv ed il 99% vol/vol;

- l'alimentare nella stessa colonna una corrente liquida (2), prelevata dal fondo di un reattore biologico (RB), contenente una soluzione di solfato ferrico/ferroso con intervalli di concentrazione di ferro totale di 0,1-0,5M e rapporti molari compresi nell'intervallo (100:0 sino a 60:40), con valori di pH compresi nell'intervallo 1,40 -1,90;

- le correnti 1 e 2 essendo alimentate in quantità tali che il rapporto in moli tra l' H_2S e lo ione ferrico sia compreso tra 1:20 ed 1:4;

(b) - l'estrarre dalla testa della colonna di assorbimento RC la corrente gassosa (3), depurata dall' H_2S ed una corrente (4) costituita da una soluzione di solfato ferroso/ferrico in



13

cui la concentrazione dello ione Fe^{2+} è compresa tra 0.025 e 0.15 M, in cui è sospeso zolfo elementare in forma di particelle cristalline con granulometria media superiore a 70 μm , a concentrazioni comprese nell'intervallo 0,1-5 g/l.

- (c) - l'alimentare detta corrente (4) ad un sistema di filtrazione;
- (d) - l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente limpida (5) costituita da una soluzione di solfato ferrico:ferroso in un rapporto molare compreso nell'intervallo 80:20-40:60, a concentrazioni di ferro totale comprese tra 0,1-0,5M e pH compresi nell'intervallo 1,90-1,50;
 - l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente solida (6) con un contenuto di zolfo del 50-70%;
- (e) - il risospendere in un reattore agitato la corrente solida (6) di zolfo grezzo in una quantità di acqua pari a quella complessivamente persa per evaporazione dal processo e l'alimentare la sospensione così ottenuta ad un sistema di filtrazione;
- (f) - l'estrarre dal sistema di filtrazione una corrente limpida (7) costituita da una soluzione

13

di solfato ferrico:ferroso ed una solida (8) costituita da zolfo al 98-99,5% di purezza;

- (g) - l'alimentare alla sommità del reattore biologico (RB), costituito da un trikle-bed contenente un supporto acido-resistente colonizzato da *Thiobacillus ferroxidans*, la corrente (9) ottenuta dalla miscelazione delle correnti (5) e (7) addizionate di solfato ferroso, idrossido di ammonio e di fosfato ammonico nelle quantità necessarie per mantenere le concentrazioni dei suddetti sali rispettivamente negli intervalli 0,1-0,5 M, 1-10 mM, 0,2-2 mM;
- (h) - l'alimentare al fondo del reattore biologico un flusso gassoso (10) costituito da aria o aria arricchita di O_2/CO_2 .

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il reattore chimico di assorbimento RC è costituito da una colonna a bolle.
3. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la concentrazione dello ione Fe^{2+} nella corrente 4, è 0,10 M.
4. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la soluzione di solfato ferrico:ferroso contenuta nella corrente (5), può essere sia fresca che di

riciclo, proveniente dalla sezione RC.

5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la corrente (5) contiene solfato ferroso a concentrazione compresa tra 0,025 e 0,15 M.
6. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui le correnti 1 e 2 sono alimentate in quantità tali che il rapporto in moli tra l' H_2S e lo ione ferrico è 1:5.

Milano 20 DIC. 2002

GZ



Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

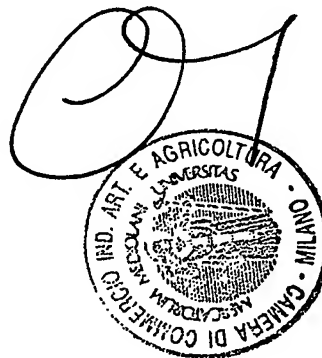
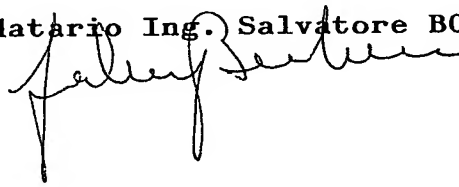
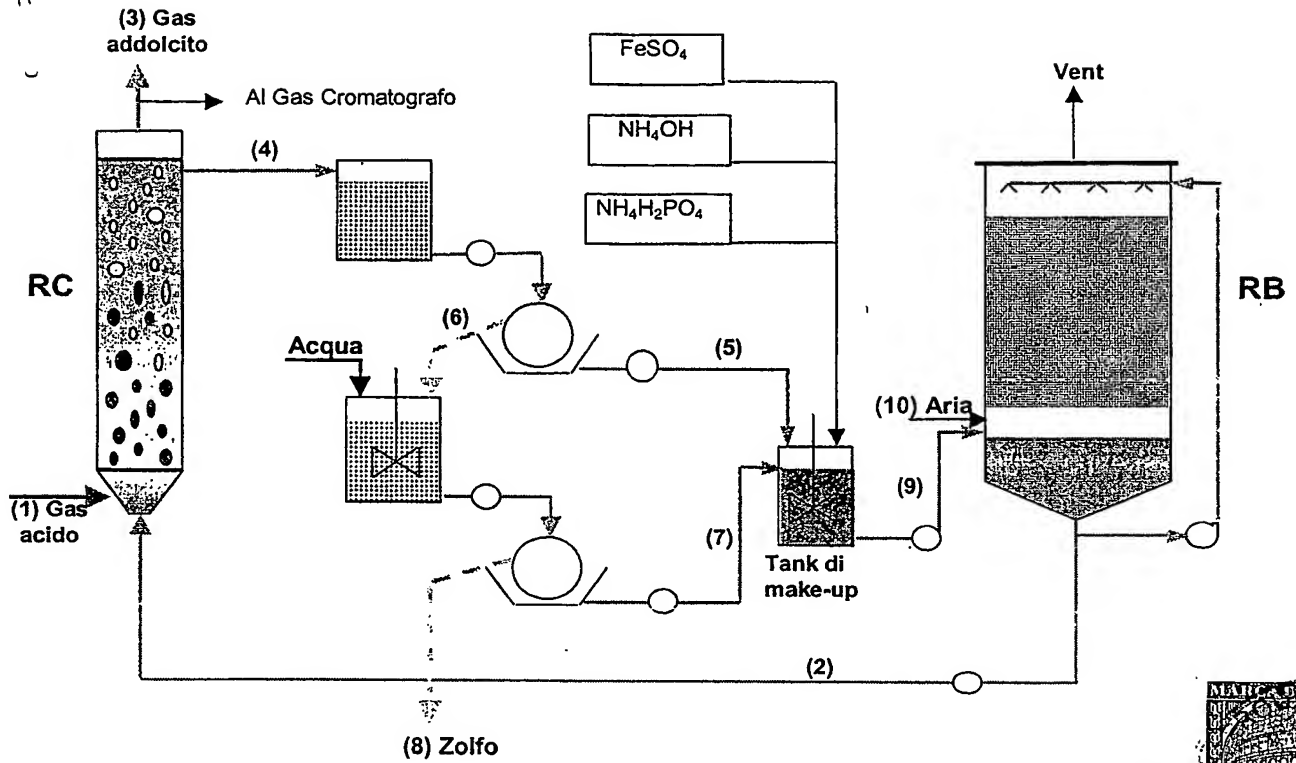


Figura 1



MI 2002A 0 0 2 7 0 5



John Baker

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.